

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10294129 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 11 . 98**

(51) Int. Cl.

**H01M 10/40**  
**H01M 6/16**

(21) Application number: **09102842**

(22) Date of filing: **21 . 04 . 97**

(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC**

(72) Inventor: **TAKECHI KENSUKE  
KOIWA AKIHIKO  
SHIGA TORU**

(54) **NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR BATTERY  
AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively prevent an evil influence by a halogen acid, and prevent the degradation of a battery, an electrolyte and a battery can material or the like by adding an inactive complex forming compound to a nonaqueous electrolyte containing a support electrolyte capable of generating a halogen acid by reacting with water so as to interact with water and the support electrolyte.

SOLUTION: Representative one of a complex forming

compound as a compound which is added to a nonaqueous electrolyte and forms an inactive complex by interacting with water and a support electrolyte, is a carbodiimide compound. When there is no carbodiimide compound, a  $\text{PF}_6$  anion generated by ion dissociation of  $\text{LiPF}_6$  isolates HF by reacting with water, but when the carbodiimide compound exists, a double bond part of a diimide bond part ( $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ ) weakly makes a hydrogen-bond with a water molecule, and since a complex where a  $\text{PF}_6$  anion electrically bonds to these is formed, HF is not generated. An adding method of the complex forming compound is not particularly limited.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-294129

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40  
6/16

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40  
6/16

A  
A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-102842

(22) 出願日 平成9年(1997)4月21日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 武市 憲典

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 小岩井 明彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 志賀 亨

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

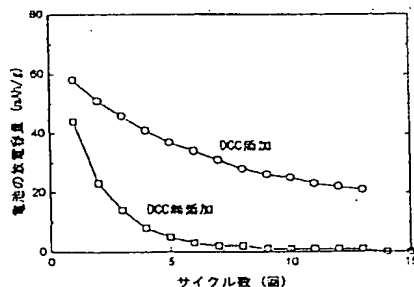
(74) 代理人 弁理士 北川 治

(54) 【発明の名称】 電池用非水電解液及び非水電解液電池

(57) 【要約】

【目的】 非水電解液電池において、水の混入に基づくハロゲン酸の発生を防止して、電池の劣化を防ぐ。

【構成】 水との反応によりハロゲン酸を生じ得る支持電解質を含む電池用非水電解液又はこれを用いた非水電解液電池において、水をトラップして安定で無害な錯体を生成する錯体形成化合物を添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水と反応してハロゲン酸を生じ得る支持電解質を含む非水電解液に、前記水及び支持電解質と相互作用して不活性な錯体を形成することによりハロゲン酸を生じさせない錯体形成化合物を添加したことを特徴とする電池用非水電解液。

【請求項2】 少なくとも正／負極のいずれかの活物質としてリチウム又はその化合物を含み、かつ、請求項1に記載の電池用非水電解液を用いることを特徴とする非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用非水電解液及び非水電解液電池に関し、更に詳しくは、例えば一定のハロゲン化合物等を支持電解質とした非水電解液を用いるリチウム二次電池等において、不可避免的に介在する少量の水分に起因してハロゲン酸が発生することへの対策を講じた電池用非水電解液、及びこれを用いた非水電解液電池に関する。

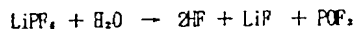
【0002】

【従来の技術】リチウム又はその化合物を電極活物質に用い、そのことから電解液として支持電解質を含む有機溶媒を利用する非水電解液電池が、例えば電子部品用小型電源としての一次電池や、電気自動車のバッテリー用等に向けられる二次電池あるいはリチウムイオン電池等としてその有用性を注目されている。

【0003】これらの非水電解液電池において、上記の支持電解質には、例えばハロゲン化合物である  $\text{LiPF}_6$  等が良く用いられているが、非水である筈の電解液中に若干の水分が不可避免的に混入していたり、あるいは他の電池材料からの吸着により生じた水分が存在していたりすると、次の「化1」に示すような反応が起こり、フッ化水素 $\text{HF}$ のごときハロゲン酸が発生させる。

【0004】

【化1】



【0005】フッ化水素は電池構成材料を劣化させ、更に電池性能を劣化させると言う問題がある。更に、前記「化1」の反応は高温域で促進されることが知られている。このため、例えば、 $-30^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ の温度域での安定的動作が要求される電気自動車のバッテリー用二次電池においては特に問題が顕著となり、 $\text{LiPF}_6$ を支持電解質とする非水電解液電池は適用が困難であるとされている。

【0006】そしてこの問題を解決するため、従来、次のような提案がされている。例えば特開平4-284372号公報に記載された非水電解液二次電池の発明においては、 $\text{LiPF}_6$ を支持電解質とする非水電解液に対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ から選ばれる酸化物を添加することにより、これらの酸化物が電解液に生じたフッ化

水素を吸着し、反応系外へ除去する、としている。

【0007】又、特開平7-122297号公報に記載された非水電解液電池の発明においては、 $\text{LiPF}_6$ を支持電解質とする非水電解液に対し、酸無水物（例えば、無水酢酸）を添加することにより、これらの酸無水物が電解液中の水を予め捕捉して、前記「化1」の反応を抑制する、としている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記特開平4-284372号公報に記載の発明については、本件発明者の追試によれば、電池として現実的に許容し得る添加量の酸化物によっては、フッ化水素の除去は極めてゆっくりと進行するため、フッ化水素の発生速度に追いつかない。従って、フッ化水素による電池の劣化等を有効に防止するに至らない、と言う問題がある。

【0009】一方、前記特開平7-122297号公報に記載の発明については、酸無水物による脱水効果は高いが、その結果、酸無水物に起因する酸が発生することになり、いわば、ハロゲン酸を他の酸に置換することである。そしてハロゲン酸に対して例えば酢酸等は相対的に弱酸であるとは言え、やはり電解液や電池缶材料の劣化をもたらすことに変わりはなく、本質的な解決になっていない。

【0010】そこで本発明では、水と反応してハロゲン酸を生じ得る支持電解質を含む電池用の非水電解液、又はこれを用いた非水電解液電池において、ハロゲン酸による弊害を有効に防止し、しかも上記従来技術のような二次的な問題も生じさせないことを、その解決すべき技術的課題とする。

【0011】

【着眼点】本件発明者は、ハロゲン酸の発生原因となる水分を、無害でかつ反応速度の大きい錯体形成反応によって封じ込めることが、上記課題の解決に有効であることに着眼した。

【0012】

【課題を解決するための手段】

【0013】（第1発明の構成）上記課題を解決するための本願第1発明（請求項1に記載の発明）の構成は、水と反応してハロゲン酸を生じ得る支持電解質を含む非水電解液に、前記水及び支持電解質と相互作用して不活性な錯体を形成することによりハロゲン酸を生じさせない錯体形成化合物を添加した電池用非水電解液である。

【0014】（第2発明の構成）上記課題を解決するための本願第2発明（請求項2に記載の発明）の構成は、少なくとも正／負極のいずれかの活物質としてリチウム又はその化合物を含み、かつ、請求項1に記載の電池用非水電解液を用いる非水電解液電池である。

【0015】

【発明の作用・効果】第1発明、第2発明において、非水電解液中に若干の水分が混入していたり、あるいは他

の電池材料からの吸着により生じた水分が存在していたりしても、これらの水分が錯体形成化合物により不活性な錯体中に封じ込められる。

【0016】平衡反応であるハロゲン酸の生成とは異なり、一般に錯体形成反応は不可逆性が強いいため、前記「化1」の反応よりも錯体形成反応が優先して起こる。このため、ハロゲン酸の生成が有効に阻止される。

【0017】そして、錯体形成反応の一般的特徴として反応速度が速いため、特開平4-284372号公報に記載の発明のような反応速度の不足による不具合がなく、又、本発明においては特開平7-122297号公報に記載の発明のように二次的に他の有害物質を生ずると言う不具合もない。

【0018】以上のことから、本発明に係る電池用非水電解液あるいは非水電解液電池においては、水と反応してハロゲン酸を生じ得る支持電解質を用いているにも関わらず、非水電解液に水が混入しても、電池構成材料の劣化や電池性能の劣化が阻止される。

【0019】

【発明の実施の形態】次に、第1発明、第2発明の実施の形態について説明する。

【0020】〔1. 本発明の対象〕原則として、水と反応してハロゲン酸を生じ得る支持電解質を含む電池用非水電解液及びこれを用いた非水電解液電池は、全て本発明の対象となり得る。現在のところ、非水電解液電池は、少なくとも正／負極のいずれかの電極活性物質としてリチウム又はその化合物を用いる、いわゆる「リチウム電池」が殆どを占めている。

【0021】本発明の対象であるこのようなりチウム電池の2、3の例として、負極にリチウムを用いると共に正極には二酸化マンガン、フッ化亜鉛、酸化銅あるいは塩化チオニル等を用いるリチウム乾電池（一次電池）、負極にリチウム又はその合金を含むと共に正極には活性炭、二硫化チタンあるいは二硫化モリブデン等を用いるリチウム蓄電池（二次電池）、負極にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を用いると共に正極にリチウム遷移金属化合物を用いるリチウムイオン電池、等を挙げることができる。

【0022】なお、上記のようなりチウム電池でなくても、前記本発明の課題が生じ得る限りにおいて、本発明の対象たる電池用非水電解液、非水電解液電池である。

【0023】〔2. 支持電解質〕支持電解質とは、電池用非水電解液において、電解液の導電率を高めて電池の充電と放電を効率的に行うと言う目的で添加された物質を言う。良く知られた支持電解質に  $\text{LiPF}_6$  や  $\text{LiBF}_4$  があるが、本発明ではこれらに限定されず、他にも、例えば  $\text{LiAsF}_6$  のように、水と僅かに反応してフッ化水素のようなハロゲン酸を生じ得る支持電解質一般が含まれる。

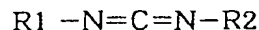
【0024】〔3. 電池用非水電解液における有機溶

媒〕支持電解質との特段のミスマッチングがない限りにおいて、有機溶媒の種類には限定がない。その2、3の例として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、γブチロラクトン等や、これらの二種以上の混合溶媒を使用できる。

【0025】〔4. 錯体形成化合物〕本発明の錯体形成化合物は、水及び前記支持電解質と反応して不活性な錯体を形成するものを言う。その代表的なものは、次の「化2」に示すカルボジイミド化合物である。

【0026】

【化2】



【0027】上記の「化2」において、R1、R2は、それぞれ、水素原子又は炭化水素基を示し、R1とR2が同一であっても良く、互いに異なっても良い。ここに「炭化水素基」とは、飽和又は不飽和の、鎖状、分岐状あるいは環状（芳香族を含む）の炭化水素基を含む。

【0028】本発明の錯体形成化合物が「化2」に示すカルボジイミド化合物である場合には、その錯体形成メカニズムは、次のようなものである、と推測される。

【0029】即ち、カルボジイミド化合物がない場合には、 $\text{LiPF}_6$  のイオン解離により生じた  $\text{PF}_6^-$  負イオンが水と反応して前記「化1」のようにHFを遊離するが、カルボジイミド化合物が存在すると、ジイミド結合部  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$  の二重結合部が水分子と弱く水素結合し、それらに  $\text{PF}_6^-$  負イオンが電気的に結合した錯体が形成され、このためにHFを生じさせない、と考えられる。

【0030】以上の錯体形成メカニズムにおいて、R1、R2は錯体形成に直接には関与しないが、カルボジイミド化合物の非水電解液への溶解性を確保することによって錯体の形成を容易にする、と言う働きを持つ。この理由から、炭素数が3～8のアルキル基あるいはシクロアルキル基であることが、より好ましい。その具体例として、例えば以下のものがある。

【0031】それぞれ直鎖状のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、及びこれらに対するiso-, sec-, tert-等の関係にある全ての構造異性体の基。

【0032】シクロヘキシル基、（シクロヘキシル）メチル基、メチル側鎖が任意の置換位置にあるメチルシクロヘキシル基、メチル側鎖が任意の置換位置にあるジメチルシクロヘキシル基あるいは（メチル）シクロヘキシル）メチル基、エチル側鎖が任意の置換位置にあるエチルシクロヘキシル基。

【0033】又、R1、R2は不飽和のフェニル基、ナフチル基、ビニル基等であっても良く、炭素数3～8以外のアルキル基あるいはシクロアルキル基であっても良

い。更にR1, R2の一方が炭素数3~8のアルキル基あるいはシクロアルキル基であって他方が不飽和のフェニル基、ナフチル基、ビニル基等や炭素数3~8以外のアルキル基あるいはシクロアルキル基もしくは水素原子であっても良い。

【0034】これらの錯体形成化合物は、単一種類のものを用いても、二種類以上のものを併用しても良い。カルボジイミド化合物は、非水電解液中の水分量が通常は約30ppmであると言う理由から、非水電解液重量に対して30ppm以上を添加することが好ましい。逆に、電解液自体の導電率を下げるという理由から、10,000ppmを超える添加は無意味、あるいは好ましくない。

【0035】以上のような本発明の錯体形成化合物を添加する方法には限定がなく、例えば電池組付け前に非水電解液に添加しても、電池組付け後の封缶前に電池容器内に直接添加しても良い。非水電解液に添加した錯体形成化合物の分散状態には別段の限定がない。

【0036】〔5. 非水電解液電池の正極〕正極の構成は、本発明の構成の主要部ではないから、本発明の構成の主要部と矛盾しない限りにおいて、何ら限定なく公知のあるいは任意の構成を採用することができる。

【0037】例えば非水電解液電池がリチウムイオン電池である場合には、正極の活物質として $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等の少なくとも一種と、導電助剤及びバインダとを混合溶剤にてペースト状にした合剤を、正極集電体であるアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレス機にて圧縮成形するという手法を用いることもできる。

【0038】〔6. 非水電解液電池の負極〕負極の構成は、本発明の構成の主要部ではないから、本発明の構成の主要部と矛盾しない限りにおいて、何ら限定なく公知のあるいは任意の構成を採用することができる。

【0039】例えば非水電解液電池がリチウムイオン電池である場合には、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出できる易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、黒鉛化材料等の任意の炭素材料を使用できる。そしてこれらの負極活物質の少なくとも一種とバインダとを混合溶剤にてペースト状にした合剤を、負極集電体である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレス機にて圧縮成形するという手法を用いることもできる。

【0040】上記の、非水電解液電池がリチウムイオン電池である場合における正極、負極のそれぞれの構成は、そのいずれか一方を、金属リチウムに置き換えることもできる。

【0041】〔7. 非水電解液電池の構成〕電池の全体的構成は、本発明の構成の主要部ではないから、本発明の構成の主要部と矛盾しない限りにおいて、何ら限定なく公知のあるいは任意の構成を採用することができる。

【0042】例えば電池形状については、円筒型、角型等にすることができる。円筒型電池にする場合には、正

極と負極とをセパレータを介して対向させ、円筒状に巻回し、これを電池缶に入れ電解液を注入すると言う一般的な方法を採用することもできる。

【0043】

【実施例】次に、第1発明及び第2発明の実施例について説明する。

【0044】〔実施例1〕三菱化学製の電解液(1mol/Lの $\text{LiPF}_6$ /EC+PC+DEC(3:1:2))50mlに対して、500ppmのイオン交換蒸留水と、その1.4倍モルのN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(和光純薬工業製。以下、「DCC」と言う)を加えて、サンプルびんに密封した。その試料3例を、それぞれ室温下に30分、1日、7日間放置した後、試料電解液中の酸量を0.1mol/LのNaOH水溶液(和光純薬工業製)で中和滴定法により定量した。

【0045】一方、比較のために、上記電解液に500ppmのイオン交換蒸留水を加えたがDCCは添加しなかった例についても、同様にして定量を行った。

【0046】これらの結果を表1に示す。なお、表1中の数値の単位は、ミリモル/Lである。本実施例においては、表1より明らかなように、DCCの添加によりフッ酸の発生を抑制することができ、しかも放置時間の長短による相対評価においてフッ酸の経時的増量が見られなかった。

【0047】

【表1】

	添加剤	放置時間		
		30分	1日	7日
実施例1	DCC	0.5	0.4	0.7
	無し	5.3	61.3	86.3
実施例2	DCC	1.9	1.1	1.6
実施例3	DIC	0.4	0.9	0.5
比較例1	BaO	7.6	55.3	73.2
比較例2	無水酢酸	107.7	107.4	106.7

【0048】〔実施例2〕実施例1におけるDCCの添加量を、500ppmのイオン交換蒸留水に対する0.3倍モルに変えた点以外は全て実施例1と同じ条件で行った。表1に示すその結果より、やはりDCCの添加によりフッ酸の発生を抑制することができ、しかも放置時間の長短による相対評価においてフッ酸の経時的増量が見られなかった。

【0049】〔実施例3〕実施例1におけるDCCに代えて、N,N'-ジイソプロピルカルボジイミド(和光純薬工業製。以下、「DIC」と言う)をDCCと等モル量添加した点以外は全て実施例1と同じ条件で行った。表1に示すその結果より、DICの添加によりフッ酸の発生を抑制することができ、しかも放置時間の長短による相対評価においてフッ酸の経時的増量が見られなかった。

【0050】〔比較例1〕特開平4-284372号公報に記載の発明における金属酸化物のフッ酸抑制効果を追試した。即ち、実施例1におけるDCCに代えて、電解液の0.5重量%のBaO（和光純薬工業製）を懸濁させ、その他の点は全て実施例1と同じ条件で行った。表1に示すその結果より、BaOの添加によりフッ酸の発生を抑制することができず、効果が認められなかった。

【0051】〔比較例2〕特開平7-122297号公報に記載の発明における酸無水物の酸抑制効果を追試した。即ち、実施例1におけるDCCに代えて、これと等モル量の無水酢酸（和光純薬工業製）を添加し、その他の点は全て実施例1と同じ条件で行った。表1に示すその結果より、無水酢酸の添加により酸の発生を抑制することができず、効果が認められなかった。この結果は、フッ酸の発生は抑制されたかも知れないが、代わりに酢酸が発生したためであると考えられる。

【0052】〔実施例4〕LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（三井金属工業製）18.5重量部、アセチレンブラック（東海カーボン製）1.5重量部、ポリフッ化ビニリデン粉末（クレハ化学製）8重量部、N-メチルピロリドン（和光純薬工業製）72重量部を十分混合することにより、スラリーを得た。

【0053】このスラリーを、アブリケータを用いて厚さ20μmのアルミ箔（正極集電体）上に塗布し、乾燥プレスして、両面にLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を塗布した厚さ160μmの正極材料を得た。

【0054】一方、黒鉛（大阪ガス製のMCMB）100重量部に対して、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解した溶液100重量部を十分混合することにより、スラリーを得た。このスラリーを、アブリケータを用いて厚さ10μmの銅箔（負極集電体）上に塗布し、乾燥プレスして、両面に炭素材料を塗布した厚さ100μmの負極材料を得た。

【0055】そして、上記正極材料を直径15mmの円盤状に打ち抜いたものを正極に、上記負極材料を直径17mmの円盤状に打ち抜いたものを負極に、更にポリエチレンセパレータ（東燃化学製）を直径19.5mmの円盤状に打ち抜いたものをセパレータに用いて、正極と負極をセパレータを介して対向させたコイン型電池を作成した。

【0056】上記電池に、電解液として、三菱化学製の1mol/LのLiPF<sub>6</sub>/EC+DEC(1:1)にイオン交換蒸留水500ppmとその1.4倍モルのDCCを加えて60°Cで96時間加熱したものを、注入した。そして封缶して本例の試作電池とした。

【0057】上記本例及び比較用の試作電池について1mA/cm<sup>2</sup>の定電流定電圧で電池電圧が4.2Vになるまで充電し（充電時間は6時間）、続いて0.5mA/cm<sup>2</sup>の定

電流で電池電圧が3.0Vになるまでの放電を行う、と言う充・放電過程を1サイクルとして、これを繰り返すことによりサイクル劣化試験を行った。

【0058】その結果は図1に示す通りであり、DCCの添加によって電池のサイクル特性が著しく改善されたことが分かる。

【0059】〔実施例5〕実施例4におけるDCC添加例と、比較用のDCC非添加例とにつき、電解液に加えるイオン交換蒸留水を1500ppmに増量させた点以外は全て同じ条件で電池を試作し、サイクル劣化試験を行った。

【0060】その結果は図2に示す通りであり、やはりDCCの添加によって電池のサイクル特性が著しく改善されている。更に、本例に比べて水の添加量が少ない実施例4のDCC添加例と比較しても、遜色がないことが分かる。

【0061】〔実施例6〕直径15mmの円盤状に打ち抜いた炭素材料正極（実施例4の負極と同じ構成のもの）と、直径17mmの円盤状に打ち抜いた金属リチウム（林化成製）の負極を用い、DCCの添加量を3.6ミリモル/Lとして、その他の点は実施例4と同一である電池を試作した。これとは別に、DCCを加えない点以外は同一である比較用の試作電池も構成した。

【0062】上記本例及び比較用の試作電池について充放電試験を行った。充電条件を0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流充電で終止電圧を1.5Vとし、又、放電条件は0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流放電で終止電圧を0Vとした。その結果は図3に示す通りであり、DCCの添加によって電池の容量が著しく改善されたことが分かる。

【0063】〔実施例7〕実施例4におけるDCC添加例と比較用のDCC非添加例とにつき、電解液を富士薬品工業製の1mol/LのLiBF<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1)に替えた以外は全て同じ条件で電池を試作し、サイクル劣化試験を行った。

【0064】その結果は図4に示す通りであり、DCCの添加により電池のサイクル特性が効果的に改善されている。このことから、LiBF<sub>4</sub>を支持電解質に用いた電解液の場合でもDCCの添加が有効であることが分かった。

【図面の簡単な説明】

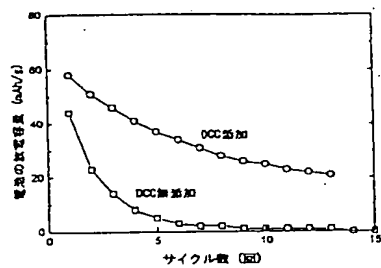
【図1】本発明例及び比較例の充・放電サイクル特性を示す図である。

【図2】本発明例及び比較例の充・放電サイクル特性を示す図である。

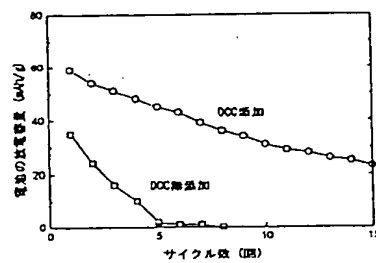
【図3】本発明例及び比較例の電池容量を示す図である。

【図4】本発明例及び比較例の充・放電サイクル特性を示す図である。

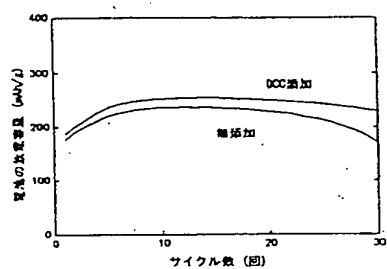
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

